

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-309513

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

B05D 1/36
B05D 1/04
B05D 5/12
B05D 7/24
// C09D167/00

(21)Application number : 09-119018

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 09.05.1997

(72)Inventor : ITAKURA TATSUYA
ISHIBASHI MASATO

(54) ELECTROSTATIC COATING METHOD OF FORMED BODY WITH POLYAMIDE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic coating method of an intermediate coating material and/or top coating material for an automobile by a wet-on-wet process after an electrically conductive primer is applied on a formed product with polyamide resin.

SOLUTION: When an intermediate coating material and/or a top coating material for an automobile is applied by electrostatic coating on a formed body with polyamide resin for an automobile, an electrically conductive primer containing 50 to 10 wt.% electrically conductive material and 50 to 90 wt.% mixed compsn. of a urethane-modified linear polyester resin and an amino resin with 90/10 to 50/50 resin solid content ratio of the urethane-modified linear polyester resin/amino resin is applied on a formed product with polyamide resin. The surface electric resistance of the conductive primer is $\leq 108 \square .cm$ within 5 min, after coating. Then an intermediate coating and/or a top coating material is applied by wet-on-wet electrostatic coating, and then hardened by baking.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-309513

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36 B
1/04		1/04 E
5/12		5/12 B
7/24	3 0 2	7/24 3 0 2 V
		3 0 2 S
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平9-119018

(22)出願日 平成9年(1997)5月9日

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 板倉 達也

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72)発明者 石橋 正人

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(74)代理人 弁理士 福田 武通 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリアミド系樹脂成型品の静電塗装方法

(57)【要約】

【課題】 ポリアミド系樹脂成型品に導電性プライマーを塗装した後、ウエットオンウエットで自動車用中塗塗料及び／又は上塗塗料を静電塗装する方法を提供する。

【解決手段】 自動車用ポリアミド系樹脂成型品に自動車用中塗塗料及び／又は上塗塗料を静電塗装するに当たり、ウレタン変性リニアポリエステル系樹脂／アミノ樹脂の樹脂固形分比が、90／10～50／50にあるウレタン変性リニアポリエステル系樹脂とアミノ樹脂との混合組成物を50～90重量%、導電材を50～10重量%を含有する導電性プライマーを、ポリアミド系樹脂成型品に塗装した後、導電性プライマーの表面電気抵抗値が塗装後5分以内で $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、中塗塗料及び／又は上塗塗料をウエットオンウエットで静電塗装し、焼付硬化する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 自動車用ポリアミド系樹脂成型品に自動車用中塗塗料及び／又は上塗塗料を静電塗装するに当たり、ウレタン変性リニアポリエステル系樹脂／アミノ樹脂の樹脂固形分比が、90/10～50/50にあるウレタン変性リニアポリエステル系樹脂とアミノ樹脂との混合組成物を50～90重量%、導電材を50～10重量%を含有する導電性プライマーを、ポリアミド系樹脂成型品に塗装した後、導電性プライマーの塗装後5分以内の表面電気抵抗値が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、中塗塗料及び／又は上塗塗料をウェットオンウェットで静電塗装し、焼付硬化するポリアミド系樹脂成型品の静電塗装方法。

【請求項 2】 ウレタン変性リニアポリエステル樹脂の重量平均分子量が5000～60000である請求項 1 に記載のポリアミド系樹脂成型品の静電塗装方法。

【請求項 3】 アミノ樹脂が、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、混合アルキル化メラミン樹脂の1種又は2種以上からなる請求項 1 又は 2 の何れか一項に記載のポリアミド系樹脂成型品の静電塗装方法。

【請求項 4】 導電材が、導電性カーボンである請求項 1～3 の何れか一項に記載のポリアミド系樹脂成型品の静電塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する利用分野】本発明は、ポリアミド（以下 PA と称す）系樹脂成型品に導電性プライマーを塗装した後、ウェットオンウェットで自動車用中塗塗料及び／又は上塗塗料を静電塗装する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】PA系樹脂成型品は、プラスチックの軽量性に加え、ポリマーアロイにより耐熱性、耐衝撃性に優れることから自動車外装部品に広く使用されるようになってきている。

【0003】PA系樹脂成型品に限らず自動車用樹脂成型品に中塗塗料及び／又は上塗塗料を塗装する場合、中塗塗料及び／又は上塗塗料の付着性向上並びに素材欠陥の隠ぺいを目的として、一般に、有機溶剤拭きによる脱脂処理後にプライマーを塗装した後、中塗塗装及び／又は上塗塗装する方法が採られる。有機溶剤拭きによる脱脂処理の他にも、アルカリ性処理液又は酸性処理液等の薬剤で脱脂する方法があり、この場合は、プライマーを塗装し、中塗塗装及び／又は上塗塗装するか、またはプライマーを塗装せずに直接、中塗塗装及び／又は上塗塗装される。

【0004】プライマーを塗装する場合には、熱可塑性のポリオレフィン樹脂系プライマー（特開昭61-76557号公報参照）、熱可塑性のポリウレタン樹脂／尿素樹脂系プライマー（特開昭62-169864号公報参照）、または熱硬化性オイルフリーポリエステル樹脂

／メラミン樹脂／エポキシ樹脂系プライマー（特開昭61-35886号公報参照）等を塗装した後、中塗塗料を塗装して130℃～180℃で15分～60分焼付硬化し、続いて上塗塗装して130℃～180℃で15分～60分焼付硬化する方法が知られている。

【0005】プライマーを塗装せずに中塗塗料を直接塗装する場合は、中塗塗料との密着性が確保できるように自動車用樹脂成型品の表面処理（例えば、特開平2-187174号公報、特開平3-143571号公報参照）を充分行った後、中塗塗料を塗装して130℃～180℃で15分～60分焼付硬化し、続いて上塗塗装して130℃～180℃で15分～60分焼付硬化する方法が知られている。

【0006】このとき、通常塗装される上塗塗料としては次のようなものがあげられるが、焼付条件、塗料タイプ、塗膜構成ともに、これに限定されるものではない。

① アミノアルキド樹脂系1コート1ベーク型ソリッドカラー

② アミノアクリル樹脂系2コート1ベーク型ソリッドカラー

③ アミノアクリル樹脂系1コート1ベーク型メタリックカラー

④ アミノアクリル樹脂系2コート1ベーク型メタリックカラー

【0007】上記塗装において、従来、自動車用樹脂成型品の塗装と自動車車体の塗装を別塗装する方法（例えば、特開昭58-17866号公報、特開昭58-119379号公報参照）、予め導電処理を施した自動車用樹脂成型品を自動車車体に装着して一体塗装する方法

（例えば、特開昭54-25947号公報参照）、自動車車体に自動車用樹脂成型品を装着した後、自動車用樹脂成型品に導電処理を施して一体塗装する方法（例えば、特開昭61-74682号公報、特開昭62-171781号公報参照）等が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年、自動車生産コストの低減の一環として、従来の塗膜性能、塗装品質を維持しながら自動車の生産コストを低減する要求がでてきている。このため、今まで以上に、自動車生産工程の簡略化、生産時間の短縮化、また、塗装工程での塗料ロスの低減、さらに、自動車用樹脂部品に対して、自動車車体を構成する鋼板に用いる塗料と同じ中塗塗料及び／又は上塗塗料が使用可能であるといったことが必要とされている。

【0009】また、自動車の生産性を考慮しても、前記のように自動車用樹脂成型品を自動車車体の塗装と別塗装するより、自動車用樹脂成型品と自動車車体とを一体で塗装する方法が好ましい。

【0010】特に、自動車用樹脂成型品と自動車車体とを一体で塗装する方法においては、中塗塗料及び／又は

上塗塗料は、通常、静電塗装されるため前記のように熱可塑性ポリオレフィン樹脂系、熱可塑性ポリウレタン樹脂／尿素樹脂系、熱硬化性オイルフリーポリエステル樹脂／メラミン樹脂／エポキシ樹脂系等の導電性プライマーが塗装されていた。しかしながら、これら従来の導電性プライマーでは、以下に示すような問題点があった。

〔１〕熱可塑性のポリオレフィン樹脂系導電性プライマーでは、中塗塗料及び／又は上塗塗料とのウェットオンウェット時において、導電性プライマーの表面電気抵抗値を確保すると導電性プライマーのミスト部の上塗り外観が低下する。また、導電性プライマーのミスト部の外観を確保すると中塗塗料及び／又は上塗塗料を静電塗装に必要とされる導電性プライマーの表面電気抵抗値が得られない。すなわち、静電塗装時の導電性プライマーの表面電気抵抗値とミスト部の上塗り外観との両方を同時に確保することが困難であった。

〔２〕熱可塑性のポリウレタン樹脂／尿素樹脂系導電性プライマーでは、使用樹脂の構造上、ウレタン結合及び尿素結合が多く極性が高いため、使用する溶剤も極性が高く、且つ沸点の高い（＝乾燥性が悪い）ものを用いる必要がある。このため、導電性プライマー塗装後、５分以内といった短時間に静電塗装時に必要な導電性プライマーの表面電気抵抗値を得ることが困難で生産上の問題があった。

〔３〕熱硬化性のオイルフリーポリエステル樹脂／メラミン樹脂／エポキシ樹脂系導電性プライマーでは、ＰＡ系樹脂成型品に対して十分な密着性が確保できなかった。

〔００１１〕

〔課題を解決するための手段〕本発明者らは、これらの問題点の解決のため鋭意研究した結果、導電性プライマーをウレタン変性リニアポリエステル樹脂／アミノ樹脂系とすることで上記問題点を解決するに至った。

〔００１２〕即ち、本発明は、自動車用ＰＡ系樹脂成型品に自動車用中塗塗料及び／又は上塗塗料を静電塗装するに当たり、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂／アミノ樹脂の樹脂固形分比が９０／１０～５０／５０にあるウレタン変性リニアポリエステル樹脂とアミノ樹脂との混合組成物を５０～９０重量％、導電材を５０～１０重量％を含有する導電性プライマーを、ＰＡ系樹脂成型品に塗装した後、導電性プライマーの表面電気抵抗値を塗装後５分以内に $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とし、中塗塗料及び／又は上塗塗料をウェットオンウェットで静電塗装し、焼付硬化するＰＡ系樹脂成型品の静電塗装方法に関するものである。

〔００１３〕

〔発明の実施の形態〕本発明におけるＰＡ系樹脂成型品は、ＰＡ樹脂を主素材として成型された成型品であって、自動車部品等がその対象となる。ＰＡ樹脂としては、例えば、ポリカプロアミド（ナイロン６）、ポリヘ

キサメチレンポリアミド（ナイロン６６）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン６１０）、ポリウンデカンアミド（ナイロン１１）、非晶性ナイロン等の重合体及び混合物があげられる。これらのＰＡ系樹脂成型品に導電性プライマーを塗装した後、自動車車両を構成する鋼材に取り付けるか、取り付け後にＰＡ系樹脂成型品に導電性プライマーを塗装し、一体的に中塗塗料及び／又は上塗塗料を静電塗装する。

〔００１４〕本発明における導電性プライマーは、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂、アミノ樹脂及び導電材を必須成分としている。

〔００１５〕主体樹脂であるウレタン変性リニアポリエステル樹脂はウレタン結合を有するため、水素結合力によりＰＡ系樹脂成型品と良好な密着性を有する。また、アミノ樹脂の配合により熱硬化性塗膜とすることで、耐チップング性等の耐衝撃性が向上する。

〔００１６〕このとき、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂とアミノ樹脂との混合組成物中、樹脂固形分でウレタン変性リニアポリエステル樹脂が９０重量％を越える（アミノ樹脂が１０重量％未満になる）と架橋密度が不十分となり、耐チップング性が低下する。また、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂が５０重量％未満になる（アミノ樹脂が５０重量％を越える）と、可撓性が不十分となり、チップング性等の耐衝撃性能が低下する。従って、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂／アミノ樹脂の樹脂固形分比は９０／１０～５０／５０が好ましい。

〔００１７〕また、基本樹脂であるウレタン変性リニアポリエステル樹脂の重量平均分子量が５０００未満の場合は、チップング性等の耐衝撃性能が低下し、重量平均分子量が６０００を越える場合は、スプレー塗装時に糸引き現象を生じ易くなるので好ましくない。

〔００１８〕基体樹脂の一方であるアミノ樹脂については、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂との相溶性の観点から、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、混合アルキル化メラミン樹脂等の１種又は２種以上が好適に使用される。

〔００１９〕本発明の導電性プライマーは、前記ＰＡ系樹脂成型品に塗装した後、導電性プライマーの表面電気抵抗値を塗装後５分以内に $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とし、中塗塗料及び／又は上塗塗料をウェットオンウェットで静電塗装を可能とするため、導電材も必須成分となる。

〔００２０〕導電材としては、導電性カーボン、導電性酸化チタン、金属粉、金属酸化物、カーボンファイバー、金属被覆ファイバー、金属フレーク等があるが、コストから考えると、導電性カーボンが好ましい。

〔００２１〕導電性プライマーにおける導電材が１０重量％未満になる〔前記基本樹脂（混合組成物）が９０重量％を越える〕と、導電性プライマーの表面電気抵抗値を塗装後５分以内に $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが困

難となる。また、導電材が50重量%を超える〔前記基本樹脂（混合組成物）が50重量%未満になる〕と、導電性プライマーの表面に凹凸が発生しやすく、上塗外観が低下して好ましくない。

【0022】次に、PA系樹脂成型品の塗装に用いる導電性プライマーの塗膜形成成分の1つであるウレタン変性オイルフリーリニアポリエステル樹脂の製造に当たり、主に使用されるモノマーとしては、下記のものがあげられる。

【0023】(1) 二塩基酸として、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸等。

【0024】(2) 酸無水物として、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、アルケニルコハク酸無水物等。

【0025】(3) 二価アルコールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、エチルジグリコール、ブチルジグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ブチルエチルプロパンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、二塩基酸とモノグリシジル化合物の付加物、二価アルコールへのε-カプロラクトン付加物、二価アルコールへのγ-ブチラクトン付加物、両末端ヒドロキシル基の二価アルコールとジイソシアネート付加反応物等。

【0026】(4) ジメチルテレフタレート等。

【0027】(5) ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート(MDI)、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート(NDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、水添エックス・ディー・アイ(H6 XDI)等。

【0028】この他に鎖延長モノマーとして、ε-カプロラクトン、γ-ブチラクトン等が好適に使用される。

【0029】また、高分子量化を目的として、3官能以上のカルボン酸含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマーあるいはポリイソシアネートも使用できる。

【0030】ウレタン変性リニアポリエステル樹脂の合成にあたっては、当業者周知の方法が利用でき、有機溶剤としては、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等

の芳香族系炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の一般に塗料用として使用される溶剤等が使用できる。

【0031】本発明の基体樹脂としては、上記ウレタン変性リニアポリエステル樹脂の他に前述のアミノ樹脂を必須成分として使用するが、配合量を限定すればその他にもリニアポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブロックイソシアネート、ポリイソシアネート、繊維素誘導体樹脂等を添加してもよい。

【0032】また、顔料としては、前述の導電性カーボン、導電性酸化チタン、導電性雲母等を含む導電材の他、通常のカーボンブラック、二酸化チタン、亜鉛華、タルク、シアニンブルー等の着色顔料、体質顔料等を併用することもできる。

【0033】さらに、添加剤として、シリコン系、非シリコン系添加剤、アクリル系表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、アマイド系ワックス等を用いることができる。

【0034】この発明の導電性プライマー組成物は、公知の顔料と樹脂の分散方法によって製造することができる。すなわち、導電材、必要に応じて他の顔料とウレタン変性リニアポリエステル樹脂及びアミノ樹脂を混合し、サンドグラインドミル、ボールミル又はローミル等の適宜手段で分散し、その後、適宜に溶剤、添加剤、必要に応じて他の樹脂を加え、均一に攪拌することにより導電性プライマー用組成物が得られる。

【0035】この発明において、導電性プライマーの膜厚は特に限定はないが、2μm以上塗装することが好ましい。2μm未満では安定した連続膜とならず中塗塗料及び/又は上塗塗料の静電塗装に支障をきたすことが考えられる。また、導電性プライマーの膜厚が30μmあるいは40μmといった厚膜になる場合は、コストが高くなり好ましくない。

【0036】導電性プライマーの塗装方法は、特に制限はないが、エアースプレー、エアレススプレー、ハケ塗り等の方法が適用される。

【0037】本発明は、前記のようにこの導電性プライマーを塗装した後、一体的に中塗塗料及び/又は上塗塗料をウェットオンウェットで静電塗装するものであり、導電性プライマーの表面電気抵抗値を確保することができると共にミスト部の上塗外観を確保することができる。尚、中塗塗料、上塗塗料については何等制限するものではなく、それぞれ一種以上の塗料を用いることもある。

【0038】

【実施例】以下、合成例、比較合成例、製造例、比較製

造例、実施例、比較例により本発明を説明する。なお、例文中、特に断りのない限り「部」は重量部を、「%」は重量%を示す。

【0039】〔合成例1〕温度計、かきまぜ機、還流用コンデンサー及び脱水装置を備えたガラス製2リットルフラスコに、アジピン酸140.4部、テレフタル酸159.6部、イソフタル酸79.8部、エチレングリコール89.4部、ネオペンチルグリコール50.1部、1,6-ヘキサジオール113.4部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、160℃まで約1時間をかけて昇温し、さらに3時間をかけて230℃まで昇温しながら脱水反応させ、その後230℃に達した時点でキシレン50部を少量ずつフラスコ内にコンデンサー上部より添加し、溶剤クッキングを続けた。溶剤クッキング開始後、約3時間でワニス酸価が0.9となったのでキシレン310部、酢酸ブチル360部を加え、50℃まで冷却して恒温状態とした。このときの脱水量は、合計86.7部であった。つぎに、HMDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）53.9部を加えて50℃の恒温状態で約3時間反応を続けた。ここで、1600型フーリエ変換赤外分光分析装置（株式会社パーキンエルマー・ジャパン製）にて、 2270 cm^{-1} のイソシアネートのピークの消失が確認されたので反応を終了した。反応終了後、メチルエチルケトンに180部を加えて室温まで冷却し、不揮発成分40.2重量%のウレタン変性リニアポリエステル樹脂溶液1を得た。高速GPC装置（東ソー株式会社製HLC-8020）による重量平均分子量は14100であった。尚、使用した各原料を重量%に換算して表1に示した。

【0040】〔合成例2～5、比較合成例1～2〕前記合成例1と同様な反応装置を用い、表1に示した原料組成にて同様な操作を行い、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂溶液2～5及び7～8を得た。

【0041】〔合成例6〕温度計、かきまぜ機、還流用コンデンサー及び脱水装置を備えたガラス製2リットルフラスコに、テレフタル酸151.1部、イソフタル酸75.6部、ネオペンチルグリコール94.8部、1,6-ヘキサジオール53.7部、1,4-シクロヘキサジメタノール65.5部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、160℃まで約1時間をかけて昇温し、さらに3時間をかけて230℃まで昇温しながら脱水反応させ、その後230℃に達した時点でキシレン50部を少量ずつフラスコ内にコンデンサー上部より添加し、溶剤クッキングを続けた。溶剤クッキング開始後、約3時間でワニス酸価が0.7となったのでキシレン310部を加えて100℃まで冷却した。このときの脱水量は、合計49部であった。ここで、ε-カプロラクトン155.7部を加え、徐々に昇温して還流温度とし、5時間反応を行った。このとき、不揮発成分が理論値の60.3%に達したので、反応を終了し、酢酸ブチル360部を加え、50℃まで冷却して恒温状態とした。つぎに、TDI（トリレンジイソシアネート）を52.8部を加えて50℃の恒温状態で約3時間反応を続けた。ここで、1600型フーリエ変換赤外分光分析装置（株式会社パーキンエルマー・ジャパン製）にて、 2270 cm^{-1} のイソシアネートのピークの消失が確認されたので反応を終了した。反応終了後、メチルエチルケトンに180部を加えて室温まで冷却し、不揮発成分40.2重量%のウレタン変性リニアポリエステル樹脂溶液6を得た。高速GPC装置（東ソー株式会社製HLC-8020）による重量平均分子量は15700であった。尚、使用した各原料を重量%に換算して表1に示した。

【0042】

【表1】

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	比較合成例 1	比較合成例 2
	1	2	3	4	5	6	7	8
ウレタン変性 リニアポリエステル樹脂溶液								
アジピン酸	9.36	7.80	5.34	7.03	4.78	10.07	5.49	15.36
テレフタル酸	10.64	8.88	6.07	11.99	5.44	5.04	6.23	6.23
イソフタル酸	5.32	8.88		4.00				
セバチン酸			9.72		8.71		9.98	
ドデセニル無水コハク酸								
エチレングリコール	5.96	3.32		7.52	6.82	6.32	11.72	9.63
ネオペンチルグリコール	3.34	8.35	11.41	5.02	3.86	3.58		
1, 5 ペンタンジオール						4.37	8.89	8.89
1, 6 ヘキサジオール	7.56	6.31	5.85				6.01	
1, 9 ノナンジオール				6.94	8.19	10.38		
1, 4 ジハイドロキシベンゼン								
カージュラ E-10								
ε-カプロラクトン								
HMDI	3.59	2.24	4.24	2.70	4.56	3.52	3.27	4.42
TDI								
キシレン	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
酢酸ブチル	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
メチルエチルケトン	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
脱水量 (%)	5.78	5.75	2.65	5.22	2.75	3.3	2.71	4.45
不揮発成分 (%)	40.2	40.4	40.3	40.0	40.0	40.2	40.2	40.0
重量平均分子量	14100	9100	11100	24800	47500	15700	4300	64500

1) シェル化学株式会社、登録商標

【0043】〔製造例1〕Printex XE2（デグサ社製、登録商標）を14.4部、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂溶液1を144.5部、メチルイソブチルケトンを100部混合し、ディゾルバーで十分混練りし、次いでペイントシェーカーで1時間混練りした。得られたミルベースにメチル化メラミン樹脂であるサイメル325（固形分80%、三井サイアナミド株式会社製、登録商標）59.4部、イソプロピルアルコール50部、トルエン281.7部、酢酸エチル200部、メチルイソブチルケトン190部、シクロヘキサノ

ン50部、モダフロー（モンサント社製、登録商標）10部を加え、ディゾルバーで十分混合し、導電性プライマー希釈塗料Aを得た。尚、使用した各原料を重量%に換算して表2に示した。

【0044】〔製造例2～5、比較製造例1～6〕前記製造例1と同様にして、表2に示した導電性プライマー希釈塗料B～E及びa～gを得た。

【0045】

【表2】

導電性プライマー希釈塗料	製造例 1 A	製造例 2 B	製造例 3 C	製造例 4 D	製造例 5 E	比較 製造例 1 a	比較 製造例 2 b	比較 製造例 3 d	比較 製造例 4 e	比較 製造例 5 f	比較 製造例 6 g
導電性 材料	Prinlex XE2 1.44	1.44	2.4 1.2	2.5 2.9	3.0 2.4	0.84	3.0 3.6	3.6	3.0 2.4	3.6	3.6
樹脂	1 2 3 4 5 6 7 8	14.45	14.50	9.08	14.03	16.66	10.72	8.4	15.6	14.63	14.63
樹脂	サイマル 3 2 5 サイマル 2 1 2 ス・ハ・カシ L-117-60 ユーバン 1 2 2	5.94	4.20	4.95	1.65	5.58	1.08	8.4	0.55	3.15	4.2
樹脂・液	トルエン 酢酸エチル 酢酸ブチル シクロヘキサノン メタフロー	5.0 28.17 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 44.76 30.0 19.0 5.0 1.0	5.0 30.57 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 28.92 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 26.92 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 31.6 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 29.8 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 28.45 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 28.62 20.0 19.0 5.0 1.0	5.0 27.57 20.0 19.0 5.0 1.0
重量平均分子 樹脂/メラミン比 導電性/（樹脂+メラミン）比 塗料固形分 %	14100 55/45 12/88 12.0	9100 85/15 12/88 12.0	11100 70/30 30/70 12.0	24800 55/45 45/55 12.0	45700 85/15 45/55 12.0	14100 60/40 7/93 12.0	11100 80/20 55/45 12.0	24800 40/60 30/70 12.0	15700 95/5 45/55 12.0	4300 70/30 30/70 12.0	64500 70/30 30/70 12.0

- 2) コロンビアカーボン社製、登録商標
3) 石原産業株式会社製、登録商標
4) 帝園化工株式会社製、登録商標
5) 三井金属株式会社製、登録商標
6) 固形分 10.0%、メチルノブチル重合メラミン樹脂、三井サイアノミド株式会社製、登録商標
7) 固形分 6.0%、ブチル化メラミン樹脂、大日本インキ株式会社製、登録商標
8) 固形分 6.0%、ブチル化メラミン樹脂、三井東洋株式会社製、登録商標
9) ウレタン変性リニアポリエスチル樹脂の重量平均分子
10) 樹脂/メラミン：ウレタン変性リニアポリエスチル樹脂/メラミン樹脂

【0046】〔実施例 1〕0.8mm×70mm×150mmの冷間圧延鋼板を、ボンデライト#3004（日本パーカライジング株式会社製、商品名）によりリン酸亜鉛処理し、カチオン電着塗料であるアクア No. 4100（日本油脂株式会社製、商品名）を塗装し、175℃で20分焼付乾燥した。得られた電着塗装の乾燥膜厚は、15μmであった。一方、3mm×150mm×150mmのPA樹脂（UBEナイロン1013R、宇部興産株式会社製、商品名）板をイソプロピルアルコールで洗浄し、これを上記電着塗装を施した鋼板に取り付

け、ついで、導電性プライマー希釈溶液Aを空気霧化塗装により塗装し、5分後に、ウェットオンウェットで、中途塗料であるHSH-200ライトグレー（日本油脂株式会社製、商品名）を静電空気霧化塗装し、140℃で30分間焼付乾燥した。この時、導電性プライマーの塗装作業性に異常はなく、塗装後5分の導電性プライマーの表面電気抵抗値は、 $45 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、得られた塗装板の導電性プライマーの乾燥膜厚は4～6μm、中途塗料の乾燥膜厚は35～38μmであった。次に、静電空気霧化塗装により、ベースコー

トであるベルコートNo. 6000/YR509P(日本油脂株式会社製、商品名)を塗装し、さらに、クリアーコートであるベルコートNo. 6100クリアー(日本油脂株式会社製、商品名)を塗装し、140℃×30分間焼付乾燥した。得られた上塗塗膜の乾燥膜厚は、ベースコートが15~18μmであり、クリアーコートが33~36μmであった。塗膜の上塗外観は良好であった。上記塗装板について、下記塗膜性能試験項目を確認した結果、特に問題のないことが確認された。以上、導電性プライマーの塗装作業性、表面電気抵抗値、上塗外観性および塗膜性能試験結果を表3に示した。

【0047】1. 塗装作業性；空気霧化塗装機W-61-2S(岩田塗装機工業株式会社製、商品名)にて塗装作業性を下記基準にて評価した。

○：スプレー作業、プライマーの造膜性良好。

△：スプレー作業で糸引きがあり、プライマーの造膜性もやや悪い。

×：スプレー作業、プライマーの肌共に不良である。

【0048】2. 表面電気抵抗値；電池式絶縁抵抗計モデル3301(共立電気計器株式会社製、商品名)にて、測定間距離を10mmとし、20℃の温度条件で導電性プライマー塗装後、5分で測定、評価した。

【0049】3. 塗膜の上塗外観；塗面の平滑性、鮮映性および色調を目視で下記基準にて総合評価した。

◎：非常に良好。

○：良好。

△：不良。

×：非常に不良。

【0050】4. 塗膜試験

4-ア. 初期密着性；JIS K5400 8.5.2(1990)に準じて塗膜に2mm間隔でカッターナイフにて切れ目を入れ、2×2mmの正方形を100個有するゴバン目を作り、その表面に粘着セロハンテープを張り付け、急激に剥した後の塗面を評価した。

◎：剥離が全くない。

○：剥離面積が5%以下である。

△：剥離面積が5%を越え、20%以下である。

×：剥離面積が20%を越える。

【0051】4-イ. 耐湿性；温度、湿度共に調整可能な密閉箱を使用し、試験片を温度50±1℃、相対湿度

97%以上に調整した密閉箱に約30度で定置し、240時間後にフクレの発生および塗膜の変化の状態を評価した。

◎：フクレの発生なし。

○：小さなフクレが発生するが24時間後には消滅している。

△：1mm程度のフクレが発生し時間を経ても消失しない。

×：1mm以上のフクレが発生し時間を経ても消失しない。

【0052】4-ウ. 耐ガソリン性；20±1℃に調整した無鉛ガソリン溶液に、40mm×40mmのクロスカットを入れた試験片を7時間浸漬し、剥離の状態を評価した。

◎：剥離が全くない。

○：剥離面積が5%以下である。

△：剥離面積が5%を越え、20%以下である。

×：剥離面積が20%を越える。

【0053】4-エ. 耐チップング性；飛石試験機JA400L(スガ試験機株式会社製、商品名)を用い、20℃の温度条件で、7号砕石50gを2Kg/cm²のエアー圧のもと、角度90度にて試験板に吹き付け、塗膜に衝撃を与えた。次いでその表面に粘着セロハンテープを張り付け、塗膜を急激に剥離した後、塗膜を目視にて評価した。

◎：上塗塗膜の一部に衝撃によるキズが認められるが、PA素材、電着塗膜、亜鉛処理面からの剥離は全く認められない。

○：上塗塗膜の一部に衝撃によるキズが認められ、PA素材、電着塗膜、亜鉛処理面からの剥離も僅か認められる。

△：上塗塗膜に衝撃によるキズが多く認められ、PA素材、電着塗膜、亜鉛処理面からの剥離も認められる。

×：上塗塗膜に衝撃によるキズが多く認められ、PA素材、電着塗膜、亜鉛処理面からの剥離もかなり多く認められる。

【0054】〔実施例2~5、比較例1~10〕前記実施例1と同様の操作を行い、表3に示す結果を得た。

【0055】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
導電性プライマー材料	A	B	C	D	E	a	b	d	e	f	g	7447474747 UN - 102	7447474747 UN - 102	7447474747 UN - 1	7447474747 No. 1
樹脂平均分子量	14100	9100	11100	24800	45700	14100	11100	24800	15700	4300	64500				
樹脂/メラミン比	55/45	85/15	70/30	55/45	85/15	60/40	80/20	40/60	95/5	70/30	70/30				
導電材/(樹脂+ガラス)比	12/88	12/88	30/70	45/55	45/55	7/93	55/45	30/70	45/55	30/70	30/70				
塗装作業性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
表面電気抵抗値 (60秒後、 $\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)	45.0	15.5	0.9	0.5	0.1	1.30	0.05	2.0	0.8	20	0.9	200.0	55.5	150.0	-
PA 樹脂上	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
初期密着性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
耐湿性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
耐カソリン性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
耐チップビング性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
上塗外観	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
初期密着性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
耐湿性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
耐カソリン性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○
耐チップビング性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	△	○	△	○	○

11) ポリオレフィン樹脂系プライマー、日本油脂株式会社製、商品名

12) ポリウレタン/尿素樹脂系プライマー、日本油脂株式会社製、商品名

13) 熱硬化性オイルフリーポリエステル樹脂系中塗 (日本油脂株式会社製、商品名) をプライマーとして用いた。

比較例 1, 7, 9 は塗装後 5 分の表面電気抵抗値が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも高く、塗装作業上の生産性は実施例に比べて低い。比較例 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 は、外観性、塗膜性能において問題がある。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリアミド系樹脂成形品の静電塗装方法は、導電性プライマーの塗装作業性が良く、しかも短時間で静電塗装に必要な表面電気抵抗値が得られ、さらに上塗外観性および塗膜性

能についても優れている。したがって、本発明の採用により、自動車の生産コストを低減できることが見込まれる。

【0057】特に、ウレタン変性リニアポリエステル樹脂の重量平均分子量が 5000~60000 の範囲にある導電性プライマーを用いた場合、塗装作業性、表面電気抵抗値の発現および塗膜性能に優れるものであり、PA 樹脂成型品の静電塗装に効果が認められるものである。

(10)

特開 10-309513

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
// C 0 9 D 167/00

識別記号

F 1
C 0 9 D 167/00